

Requested Patent: JP7003489A

Title: SOFT MAGNETIC THIN FILM ;

Abstracted Patent: JP7003489 ;

Publication Date: 1995-01-06 ;

Inventor(s): SHINOURA OSAMU; others: 03 ;

Applicant(s): TDK CORP ;

Application Number: JP19930235537 19930827 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: C25D3/56; C25D5/50; G11B5/31; H01F10/16; H01F41/26 ;

Equivalents: JP3201892B2 ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the soft magnetic thin film having low coercive force and high satd. magnetic flux density by forming the soft magnetic thin film consisting of Co, Ni and Fe and specifying the ratio of the peak strength of the face centered cubic (200) face and the peak strength of a face-centered cubic (111) face.

CONSTITUTION: The soft magnetic thin film containing Co, Ni and Fe, consisting of the face-centered cubic and having the relation of 0.1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3489

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 3/56	B			
5/50				
G 1 1 B 5/31	C	9197-5D		
H 0 1 F 10/16				
41/26				

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-235537

(22) 出願日 平成5年(1993)8月27日

(31) 優先権主張番号 特願平5-120847

(32) 優先日 平5(1993)4月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 篠浦 治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 上島 聡史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 宮内 大助

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟磁性薄膜

(57) 【要約】

【目的】 0.50e以下、特に0.30e以下、さらには0.20e以下の低保磁力を有し、かつ飽和磁束密度の高い軟磁性薄膜を提供する。

【構成】 CoとNiとFeとを含有し、面心立方晶相からなり、X線回折における面心立方晶(200)面のピーク強度および面心立方晶(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、 $0.1 \leq I(200)/I(111) \leq 0.2$ である軟磁性薄膜。CoとNiとFeとを含有し、面心立方晶相を主とし、微量の体心立方晶相を含み、X線回折における体心立方晶(110)面のピーク強度をI(110)としたとき、 $I(200)/I(111) \geq 0.1$ かつ $I(110)/I(111) \leq 0.1$ である軟磁性薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CoとNiとFeとを含有し、面心立方晶相からなり、X線回折における面心立方晶(200)面のピーク強度および面心立方晶(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、

$$0.1 \leq I(200) / I(111) \leq 0.2$$

であることを特徴とする軟磁性薄膜。

【請求項2】 CoとNiとFeとを含有し、面心立方晶相を主とし、微量の体心立方晶相を含み、X線回折における面心立方晶(200)面のピーク強度、面心立方晶(111)面のピーク強度および体心立方晶(110)面のピーク強度をそれぞれI(200)、I(111)およびI(110)としたとき、

$$I(200) / I(111) \geq 0.1 \text{ かつ}$$

$$I(110) / I(111) \leq 0.1$$

であることを特徴とする軟磁性薄膜。

【請求項3】 $I(200) / I(111) \leq 0.2$

である請求項2の軟磁性薄膜。

【請求項4】 電気めっき法により形成され、形成直後には面心立方晶単相であり、熱処理により体心立方晶相を共析したものである請求項2または3の軟磁性薄膜。

【請求項5】 前記熱処理の際の温度が240～370℃である請求項4の軟磁性薄膜。

【請求項6】 $a\text{Co}-b\text{Ni}-c\text{Fe}$ [ここで、a、bおよびcは、それぞれCo、NiおよびFeの比率(wt%)を表し、

$$a=28\sim75\text{wt}\%,$$

$$b=16\sim60\text{wt}\%,$$

$$c=9\sim42\text{wt}\%, \text{ および}$$

$$a+b+c=100\text{wt}\%$$

の関係を満足する。] で表される組成を有する請求項1ないし5のいずれかの軟磁性薄膜。

【請求項7】 $a\text{Co}-b\text{Ni}-c\text{Fe}$ [ここで、a、bおよびcは、それぞれCo、NiおよびFeの比率(wt%)を表し、

$$a=30\sim60\text{wt}\%,$$

$$b=20\sim50\text{wt}\%,$$

$$c=10\sim40\text{wt}\%, \text{ および}$$

$$a+b+c=100\text{wt}\%$$

の関係を満足する。] で表される組成を有する請求項6の軟磁性薄膜。

【請求項8】 $a\text{Co}-b\text{Ni}-c\text{Fe}$ [ここで、a、bおよびcは、それぞれCo、NiおよびFeの比率(wt%)を表し、

$$a=35\sim45\text{wt}\%,$$

$$b=25\sim35\text{wt}\%,$$

$$c=25\sim35\text{wt}\%, \text{ および}$$

$$a+b+c=100\text{wt}\%$$

の関係を満足する。] で表される組成を有する請求項7

の軟磁性薄膜。

【請求項9】 Coイオン、NiイオンおよびFeイオンを含有し、pH2～10、温度10～80℃のめっき浴を用い、電流密度0.5～4.0A/dm²の条件で電気めっき法により作製した請求項1ないし8のいずれかの軟磁性薄膜。

【請求項10】 パーマロイを下地膜として作製した請求項9の軟磁性薄膜。

【請求項11】 保磁力が0.50e以下で、飽和磁束密度が13kG以上である請求項1ないし10のいずれかの軟磁性薄膜。

【請求項12】 保磁力が0.30e以下である請求項11の軟磁性薄膜。

【請求項13】 保磁力が0.20e以下である請求項12の軟磁性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軟磁性薄膜、特に電気めっき法により作製した低保磁力、高飽和磁束密度の軟磁性薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜磁気ヘッドや薄膜トランスの磁性薄膜には、低保磁力、高飽和磁束密度等の優れた軟磁気特性が要求される。

【0003】これらの磁性薄膜は、スパッタ法等の気相成膜法やめっき法等の液相成膜法により形成されるのが一般的であるが、めっき法、特に電気めっき法は、大面積の成膜が容易で、しかも均一性の高い膜が得られ、また、工程数が少なく設備が安価であるという利点がある。

【0004】このようなことから電着パーマロイ(Ni-Fe合金)膜が薄膜ヘッド磁極材料として現在広く使用されている。

【0005】ところで、近年の記録密度の上昇は、記録媒体の保磁力(Hc)の上昇による部分が多い。保磁力の大きな記録媒体に十分に書き込むためには、記録ヘッドからより強い磁界を発生する必要がある。また、MR(磁気抵抗)インダクティブ複合ヘッドのシールド層の磁性材料も、高密度記録のためには、より薄い膜で所望のシールド効果が期待できる高飽和磁束密度材料が必要となってきた。ところが、上記のパーマロイの飽和磁束密度(Bs)は1T以下であり、より飽和磁束密度(Bs)の高い材料が求められている。

【0006】この磁気特性的な要求を満たす磁性めっき膜の一つとしては、Co-Ni-Fe系合金が挙げられる。

【0007】このCo-Ni-Fe系合金のバルク材の磁気特性については、R.M.Bozorth, Ferromagnetism, 1951 (D. Van Nostrand Company, Inc.)にまとめられている。このなかに記載された図5-84によれば、保磁力

3

(Hc) が小さくなるのはCoが少ない組成のみであり、特にHc < 0. 30eはわずかな組成範囲に限定されていることがわかる。

【0008】また、特公昭63-53277号には、コバルト-ニッケル-鉄合金の電気めっき浴組成物が開示されており、これを用いて電気めっきを行うことにより、低い保磁力、高い飽和磁化(4πMs)、および0または僅かに負の磁歪を有するコバルト-ニッケル-鉄合金被膜が得られることが示されている。この場合保磁力(Hc)は20e以下となると記載されており、実施例10に示されたCoNiFe被膜(約80:10:10)では4πMs=16kG、Hc=1. 50eが得られている。4πMsはパーマロイの2倍近い値となっているが、保磁力がパーマロイに比べてかなり高く、軟磁気特性において劣るものとなっている。

【0009】また、米国特許第5011581号(対特開平2-138716号)には、電着法による高飽和磁束密度合金薄膜の製造方法が開示されている。実施例の膜サンプルが示すとおり、Bsは10500~18500Gの範囲にあり高いものとなっているが、Hcは最小のものでも10eであり軟磁気特性が十分でない。

【0010】また、特開平2-68906号には、Fe、Co、Niを主成分とし、Feが20~75at%、Coが5~45at%、Niが20~70at%であり、薄膜面として面心立方格子構造の(220)面または(111)面を優先的に面配向させた高飽和磁束密度軟磁性膜が開示されている。膜の製法として、蒸着法、電着法が示されているが、実施例で電着法によって作製したサンプルは(111)配向のFe₂₃Co₇Ni₆₄(数値はat%)膜のみであり、Hcは2. 50eとなっており、軟磁気特性が十分とはいえない。

【0011】また第16回日本応用磁気学会学術講演概要集の7pF-15には、耐食性に優れ、かつ高い飽和磁束密度を有するCo-Fe-Ni膜が報告されており、Co=50~60wt%、Fe=20~30wt%、Ni=20~30wt%の組成でのめっき軟磁性膜が示されている。このものは19kG以上の高Bsを有するものであるが、透磁率(μ)は600~700程度であり、パーマロイと比べて低く、保磁力も大きいと推定される。

【0012】以上のことから、電気めっき法により、高Bsで低HcのCo-Fe-Ni系の軟磁性薄膜を得ることが望まれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、通常、0. 50e以下、特に0. 30e以下、さらには0. 20e以下の低保磁力を有し、かつ飽和磁束密度の高い軟磁性薄膜を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記

4

(1)~(13)の構成によって達成される。

(1) CoとNiとFeとを含有し、面心立方晶相からなり、X線回折における面心立方晶(200)面のピーク強度および面心立方晶(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、

$$0. 1 \leq I(200) / I(111) \leq 0. 2$$

であることを特徴とする軟磁性薄膜。

(2) CoとNiとFeとを含有し、面心立方晶相を主とし、微量の体心立方晶相を含み、X線回折における面心立方晶(200)面のピーク強度、面心立方晶(111)面のピーク強度および体心立方晶(110)面のピーク強度をそれぞれI(200)、I(111)およびI(110)としたとき、

$$I(200) / I(111) \geq 0. 1 \text{ かつ}$$

$$I(110) / I(111) \leq 0. 1$$

であることを特徴とする軟磁性薄膜。

(3) $I(200) / I(111) \leq 0. 2$

である上記(2)の軟磁性薄膜。

(4) 電気めっき法により形成され、形成直後には面心立方晶単相であり、熱処理により体心立方晶相を共析したものである上記(2)または(3)の軟磁性薄膜。

(5) 前記熱処理の際の温度が240~370℃である上記(4)の軟磁性薄膜。

(6) aCo-bNi-cFe [ここで、a、bおよびcは、それぞれCo、NiおよびFeの比率(wt%)を表し、

$$a=28 \sim 75 \text{ wt\%},$$

$$b=16 \sim 60 \text{ wt\%},$$

$$c=9 \sim 42 \text{ wt\%}, \text{ および}$$

$$a+b+c=100 \text{ wt\%}$$

の関係を満足する。] で表される組成を有する上記

(1)ないし(5)のいずれかの軟磁性薄膜。

(7) aCo-bNi-cFe [ここで、a、bおよびcは、それぞれCo、NiおよびFeの比率(wt%)を表し、

$$a=30 \sim 60 \text{ wt\%},$$

$$b=20 \sim 50 \text{ wt\%},$$

$$c=10 \sim 40 \text{ wt\%}, \text{ および}$$

$$a+b+c=100 \text{ wt\%}$$

40 の関係を満足する。] で表される組成を有する上記

(6)の軟磁性薄膜。

(8) aCo-bNi-cFe [ここで、a、bおよびcは、それぞれCo、NiおよびFeの比率(wt%)を表し、

$$a=35 \sim 45 \text{ wt\%},$$

$$b=25 \sim 35 \text{ wt\%},$$

$$c=25 \sim 35 \text{ wt\%}, \text{ および}$$

$$a+b+c=100 \text{ wt\%}$$

の関係を満足する。] で表される組成を有する上記

50 (7)の軟磁性薄膜。

5

(9) Coイオン、NiイオンおよびFeイオンを含有し、pH2~10、温度10~80℃のめっき浴を用い、電流密度0.5~4.0A/dm²の条件で電気めっき法により作製した上記(1)ないし(8)のいずれかの軟磁性薄膜。

(10) パーマロイを下地膜として作製した上記(9)の軟磁性薄膜。

(11) 保磁力が0.50e以下で、飽和磁束密度が13kG以上である上記(1)ないし(10)のいずれかの軟磁性薄膜。

(12) 保磁力が0.30e以下である上記(11)の軟磁性薄膜。

(13) 保磁力が0.20e以下である上記(12)の軟磁性薄膜。

【0015】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明の軟磁性薄膜は、Co、NiおよびFeを含有する。この軟磁性薄膜は、面心立方晶(fcc)相の単相であるか、好ましくは面心立方晶相を主とし微量の体心立方晶(bcc)相を含む。

【0017】本発明の軟磁性薄膜がfcc相の単相からなる場合、X線回折チャートにおけるfcc(200)面のピーク強度およびfcc(111)面のピーク強度をそれぞれI(200)およびI(111)としたとき、

$0.1 \leq I(200)/I(111) \leq 0.2$ 、好ましくは

$0.15 \leq I(200)/I(111) \leq 0.2$

である。I(200)/I(111) > 0.2であると、保磁力が大きくなってしまふ。

【0018】本発明の軟磁性薄膜が、fcc相を主とし微量のbcc相を含む場合には、X線回折におけるbcc(110)面のピーク強度をI(110)としたとき、

$I(200)/I(111) \geq 0.1$ 、好ましくは

$I(200)/I(111) \geq 0.15$

であって、かつ

$I(110)/I(111) \leq 0.1$

である。この場合、通常、

$I(200)/I(111) \leq 1$

であり、好ましくは

$I(200)/I(111) \leq 0.2$

である。この場合にI(200)/I(111) > 0.2となると、保磁力が大きくなる傾向にある。

【0019】bcc相の存在は、電子線回折により確認することができるが、電子線回折によりbcc相が確認されている場合でも、汎用のX線回折装置を用いた場合にはI(110)/I(111) = 0となつて、その存在が確認できないこともある。これは、一般にX線回折

6

が電子線回折よりも感度が低いためである。本発明では、電子線回折によりbcc相が確認できればI(110)/I(111) = 0であってもよい。本発明における好ましい組成範囲はbcc相が共析を開始する直前の組成範囲なので、汎用のX線回折装置では検出不可能な程度の極めて微量のbcc相が局部的に偏析することで高特性が得られていると考えられる。具体的には、fcc相からなる結晶粒の粒界にbcc相が析出することにより粒子分離が進むため、あるいは結晶磁気異方性の和が小さくなる方向への変化が生じるため、低保磁力が得られるものと考えられる。一方、I(110)/I(111) > 0.1である場合、bcc相自体が結晶成長しているため、あるいはbcc相の結晶磁気異方性の影響が大きくなるため、保磁力が増大してしまうと考えられる。

【0020】本発明では、結晶相の構成および結晶面の配向を上記のようにすることにより、低保磁力かつ高飽和磁束密度のCo-Ni-Fe軟磁性薄膜が得られる。特に、保磁力(Hc)は0.50e以下、好ましくは0.30e以下、さらに好ましくは0.20e以下、特に好ましくは0.10e以下が実現でき、極めて良好な軟磁気特性を示す。また、飽和磁束密度(Bs)は13~20kG程度である。

【0021】従って、本発明の軟磁性薄膜は、薄膜ヘッドや薄膜トランス用の磁性薄膜として極めて有用である。特に、インダクティブMRヘッドのオーバーライト特性の向上効果や、シールド層間減少による記録密度の向上効果が期待できる。

【0022】これに対し、主相が他の晶相である場合にはHcが高くなってしまふ。また、I(110)/I(111) > 0.1となる程度にbcc相が混在する場合や、fcc相が主相であってもI(200)/I(111) < 0.1である場合には、Hcが高くなり良好な軟磁気特性が得られない(図1参照)。なお、図1にfcc+bccと表示してあるものは、I(110)/I(111) > 0.1のものである。

【0023】本発明において、特に所望の構造とするためにはパーマロイを下地膜として用いることが好ましい。例えば、銅を下地膜とすると同じ組成の膜でも所望の結晶構造が得られないために軟磁気特性が悪くなる。パーマロイの下地膜の厚さは、通常400~1000Å程度とする。

【0024】本発明の軟磁性薄膜は、低Hcを得る上で、下記の組成を有することが好ましい。

【0025】aCo-bNi-cFe

上記において、a+b+c=100wt%であり、a=28~75wt%、さらには30~60wt%、特に35~45wt%が好ましく、b=16~56wt%、さらには20~50wt%、特に25~35wt%が好ましく、c=9~42wt%、さらには10~40wt%、特に25~

35wt%であることが好ましい。

【0026】なお、上記の $a=28\sim75\text{wt}\%$ 、 $b=16\sim56\text{wt}\%$ 、 $c=9\sim42\text{wt}\%$ で表される組成範囲は、図2に示される点A、B、C、Dを図示のように結ぶ線で囲まれる領域であり、この領域内で0.50e以下、特に0.40e以下の H_c が得られる。

【0027】また、上記の $a=30\sim60\text{wt}\%$ 、 $b=20\sim50\text{wt}\%$ 、 $c=10\sim40\text{wt}\%$ で表される組成範囲は図2に示される点E、F、G、H、I、Jを図示のように結ぶ線で囲まれる領域であり、この領域内で0.30e以下の H_c が得られる。さらに、 $a=35\sim45\text{wt}\%$ 、 $b=25\sim35\text{wt}\%$ 、 $c=25\sim35\text{wt}\%$ で表される組成範囲は図3に示される点K、L、M、N、O、Pを図示のように結ぶ線で囲まれる領域であり、これらの領域では0.20e以下の H_c が得られる。従って、上記組成式において、 a 、 b 、 c が大きくなりすぎても小さくなりすぎても低 H_c は得られにくくなる。

【0028】本発明の軟磁性薄膜は、電気めっき法により作製することが好ましく、めっき浴組成やめっき条件などを選択することによって、上記の膜特性を実現することができる。また量産性に優れる。さらに、本発明に用いるめっき浴は安定性が良好である。

【0029】なお、特開昭64-8605号公報の第3表には、スパッタ法により形成された厚さ $1.9\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}$ 膜が記載されている。この膜はfcc単相であるが、 $I(200)/I(111)$ は約0.22であって、本発明範囲を外れている。同公報の第1表には、同組成の薄膜の保磁力が0.420eであることが記載されているが、この値は本発明における同様な組成の薄膜に比べ、高い。

【0030】後述するように、本発明ではfcc単相の膜に熱処理を施して微量のbcc相を析出させることにより、さらに低い保磁力とすることができるが、同公報にも 350°C で1時間のアニールを施すことが記載されている。しかし、同公報には、アニールによりbcc相が析出することも保磁力が低くなることも記載されていない。同公報には、アニール前後の平均結晶粒径および保磁力の変化が第4図(A)および第4図(B)に示されているが、アニール前に約0.40eであった保磁力がアニール後にはかえって増加している。同公報においてアニールにより保磁力が低下しているのは、スパッタ法により形成された薄膜の結晶粒径が比較的大きいためと考えられる。

【0031】また、同公報第3表には $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}$ 膜と $\text{Fe}_{30}\text{Si}_{10}$ 膜とを各200層積層した多層膜が記載されている。この多層膜では、 $I(200)/I(111)$ が約0.15となり、アニール後には約0.12となることが開示されているが、製造の容易な単層膜において $I(200)/I(111)\leq 0.2$ が得られている例はない。

【0032】また、特開平2-68906号公報の実施例にはfcc構造の(111)面を優先的に面配向させた電着膜が開示されている。しかし、本発明のものとは面配向において異なるため、本発明のような低保磁力は実現できない。また、同公報には(111)面と(200)面とを優先的に配向させたスパッタ蒸着膜も開示されているが、スパッタ蒸着法によるためか、あるいは面配向比が本発明の範囲外であるためか、本発明と異なり、良好な特性が得られないことが記載されている。

【0033】また、米国特許第5011581号(特開平2-138716号)では、結晶構造や面配向については何ら示唆されておらず、本発明のような低保磁力は実現できない。

【0034】従って、本発明の効果は、上記の膜組成、結晶構造および面配向のすべての要件を満足したとき得られるものであり、いずれか1つの要件が欠落しても得られるものではない。

【0035】本発明の軟磁性薄膜は、前記のとおり、パーマロイを下地膜とし、電気めっき法により作製することが好ましい。このとき用いるめっき浴にはCoイオン、Feイオン、Niイオンが含有される。めっき浴中におけるCoイオン、FeイオンおよびNiイオンの濃度は目的とする膜組成等に応じ適宜選択すればよく、通常、Coイオン、Feイオン、Niイオンの濃度は、いずれも、各々0.01モル/リットル～溶解限度までとすることが好ましい。各金属イオンの濃度が低くなると、金属の析出速度が低下しやすく、実用的でない。Co、Fe、Niの各イオンの供給源は、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、硝酸塩等の水溶性の塩から選択することが好ましく、安価であることから特に硫酸塩を用いることが好ましい。また、CoイオンおよびFeイオンは、金属をめっき浴中に浸漬して自然溶解させたり、電解により陽極を溶解させることにより供給することもできる。

【0036】めっき浴のpHは2～10、特に2.5～2.9とすることが好ましく、浴温度は $10\sim80^\circ\text{C}$ 、特に $35\sim45^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。めっき浴のpHおよび温度を上記範囲とすることにより、良好なめっき膜を得ることができる。これに対し、pHが低くなると金属の析出速度が低下し、pHが高くなるとアンモニアガスの発生等により作業環境が悪くなる。また、浴温度が低くなると金属の析出速度が低下し、浴温度が高くなると浴の安定性が得られない。

【0037】めっき浴中には、有機光沢剤を含有させてもよい。有機光沢剤としてはサッカリンが好ましい。添加量は0.5グラム/リットル以上とすれば十分であるが、使用中の消耗等を考慮して1～6グラム/リットルとすることが好ましい。めっき浴中には、この他、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、ホウ酸、塩化アンモニウム等の通常の電気めっき浴に添加する成分を適宜

含有させてもよい。また、適宜、安定化剤として有機酸イオン、還元剤、キレート剤等を添加してもよい。なお、一般の条件では3価のFeイオンは沈澱を生じ好ましくないが、クエン酸、酒石酸等の安定剤ないしキレート剤（錯体形成剤）を添加した場合は沈澱を生じないばかりでなく、Hc低下に効果があるため、むしろ3価のFeイオンを浴中に存在させる方が好ましい。

【0038】なお、連続フィルタリングによりめっき浴中の微粒子や水酸化物を取り除いてもよい。

【0039】陽極は、微粒子除去の観点からは不溶性のTiPt、フェライト電極が好ましい。しかし、陽極において酸化反応が起こるので、例えばイオン交換膜により陰極部と分離することが望ましい。

【0040】成膜時の電流密度は、0.5~4.0A/dm²とすることが好ましく、さらには0.5~2A/dm²とすることが好ましい。電流密度を上記範囲とすることによって、良好なめっき膜を得ることができる。これに対し、電流密度が小さくなると金属の析出速度が低下し、電流密度が大きくなると膜中の金属粒子の粒子サイズが増大しHcが低下する。直流以外にもパルス電解や陰極溶解まで行なう交流併用型も可能である。

【0041】めっき浴の溶媒としては、通常の水の他に非水系溶媒、例えばメチルアルコール、ジメチルホルムアミド、エチルアルコール、プロピレンカーバイド、溶融塩等も使用可能である。

【0042】本発明の軟磁性薄膜では、Co、Fe、Niの一部を置換する形で、Cu、Cr、Sn、Rh、Pd、Mn、P、B、Zn、Sn、Pt等から選択された1種以上の元素を含有させてもよい。含有量は全体の3wt%以下とすることが好ましい。

【0043】なお、膜中にはC、Sが微量含有されることがあるが、これらのものは磁気特性に大きな影響を与えるので注意が必要となる。具体的には共に1000ppm以下であることが望ましい。

【0044】本発明の軟磁性薄膜には、目的とする方向に一軸異方性を付与することが好ましい。一軸異方性付与の方法としては、磁界中成膜や成膜後の磁界中アニールを用いることができる。磁界中成膜としては、一定の直流磁界中で成膜する方法が一般的である。しかし、本発明の軟磁性薄膜では異方性磁界Hkが大きくなりすぎることが多く、高透磁率を得るためにはHkの適正化が要求される場合も多い。Hkの適正化方法としては直交磁界中成膜や回転磁界中アニール、あるいは直流磁界中成膜時と直流磁界中アニール時の磁界方向を面内直交させる等の方法が有効である。直交磁界中成膜は、磁場をコイルで発生させ交互に電流を印加することで可能である。また、永久磁石を用いる場合には陰極を90°回転させることで可能となる。アニールの際には飽和磁歪値が正の方向に増加することが多いので、アニール後の飽和磁歪値が所望の値となるように成膜を行なうことが好

ましい。薄膜磁気ヘッドのバルクハウゼンノイズを低減するためには、軟磁性薄膜の飽和磁歪値を小さな負の値に保つ必要があるとされている。この目的のためには、成膜時にはやや大きな負の磁歪とし、アニール後に小さな負の値となるように設計を行なう。また、複数回の面内直交方向磁界印加熱処理を行ない、異方性制御を行なうことも透磁率の向上や磁区構造制御等に有効である。磁区構造の適性化によりデバイス化した場合のバルクハウゼンノイズの低減が可能となる。

【0045】本発明では、成膜時にfcc相と微量のbcc相とを共析させてもよいが、上記した組成範囲において微量のbcc相を共析させることは困難なので、通常、fcc単相の薄膜を形成した後、熱処理により微量のbcc相を析出させることが好ましい。この熱処理には、上記した磁界中アニールを利用することができる。熱処理の際の保持温度は、好ましくは240~370℃、より好ましくは280~350℃である。熱処理温度が低すぎるとbcc相が析出せず、高すぎるとbcc相の析出量が多くなりすぎて保磁力が高くなってしまいう。熱処理時間は、0.1~10時間とすることが好ましい。

【0046】本発明の軟磁性薄膜の厚さは、目的に応じて適宜決定すればよく、特に制限はないが、低い保磁力を得るためには、通常、0.5~10μm程度とすることが好ましく、また、薄膜磁気ヘッドに適用する場合は0.5~4.5μm程度、薄膜トランスに適用する場合は3~7μm程度とすることが好ましい。

【0047】本発明の軟磁性薄膜は、薄膜磁気ヘッドや薄膜トランスのほか、各種磁気デバイスへの適用が可能である。また、低保磁力で磁歪(λs)が大きいことを利用した用途が期待される。

【0048】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0049】＜実施例1＞10mm×10mm×0.7mm厚のコーニング7059ガラス上に、スパッタ法によりチタンを50Å、さらにパーマロイを500Å成膜した基板を使用した。めっき前処理として1N-塩酸（常温）に30秒浸漬し、水洗した後、以下のめっき条件にて軟磁性薄膜サンプルを成膜した。なお、飽和磁歪値測定用の試料には、別途0.1mm厚のガラス板に上記基板と同様の処理を施した基板を使用した。

【0050】めっき浴中の基板の周囲には銅板で補助カソードを設けた。陰極全体の形状は3インチの円盤状であり、陽極には4インチ径のTiPt板を使用した。攪拌には断面が三角形のパドルを用い、60回/分間の周期で陰極から2mmの場所でパドル攪拌を行なった。めっき液は下記組成とし、その総量は約7リットルとした。

【0051】めっき浴組成（1リットル中）

50 硫酸コバルト・7水塩 0~20g

11

硫酸ニッケル・6水塩 0~50g
 硫酸第一鉄・7水塩 0~20g
 ホウ酸 25g
 塩化アンモニウム 15g
 サッカリン 2g
 界面活性剤 微量

【0052】めっき浴温度は40℃、めっき浴のpHは2.8、電流密度は1.5A/dm²、めっき時間は5分間とし、3000eの直流磁界を印加しながら電気めっきを行ない、厚さ1.2μmの軟磁性薄膜サンプルを得た。この場合、浴中の金属イオンの濃度比を変化させることにより種々の組成のものを得た。また一部のサンプルについては、異方性磁界制御を目的に、膜面内でかつ成膜時の磁界印加方向と直交する方向に2kOeの磁場を印加しながら、真空熱処理炉にて300℃で30分間のアニールを行なった。

【0053】得られた各サンプルについて、下記の測定を行った。

【0054】(組成) 蛍光X線分析装置、ICPを用いて測定した。

【0055】(保磁力Hc) 交流B-Hトレーサーにより60Hzにて測定した。

【0056】(飽和磁束密度Bs) VSMにより測定した。

【0057】(飽和磁歪値) 光てこ法により3Hz、1000eの磁界中で測定した。

【0058】(透磁率) 8の字コイル法により5MHz、3mOeにて測定した。

【0059】(X線回折) Cu-Kα線(50kV、40mA)を用い、各面のピークの強度を求めた。

【0060】晶相および面配向比とHcとの関係を説明するために選択したサンプルを、図1に示す。図1から、fcc単相で、かつ $I(200)/I(111)$ が0.1~0.2では、すべて0.50e以下のHcを示し、0.15以上ではほとんどが0.30e以下のHcを示すことがわかる。これに対し、bcc相が混在しているものや、 $I(200)/I(111)$ が0.1未満のサンプルではHcが高くなっている。なお、図1において $I(200)/I(111)$ が0.1~0.2のサンプルは、すべて図2の領域ABCD内の組成を有する。これらのサンプルにおいて、bcc相は、(110)

12

面、(211)面および(220)面の回折ピークの出現により確認した。図1にfcc+bccと表示してあるものは、 $I(110)/I(111) > 0.1$ である。また、図1にfccと表示してあるものは、 $I(110)/I(111) = 0$ である。

【0061】また、組成とHcとの関係を説明するために選択したサンプルを、図2および図3に示す。図2の三元組成図には、Hcが0.30e以下のサンプルをプロットし、図2にプロットしたサンプルのうちHcが0.20e以下のものを、図3の三元組成図にプロットした。図2および図3にはCo=0のサンプルもプロットされているが、これらはパーマロイ組成であり、Bsが10kG未満と低かった。一方、3成分系である本発明のサンプルは、Bsが13~20kGと極めて高かった。

【0062】図3にプロットした本発明のサンプルの一例について、詳しい特性を以下に示す。

【0063】膜組成 Co=40wt%、Fe=28wt%、Ni=32wt%

結晶相 fcc相+微量のbcc相

20 面配向比 $I(200)/I(111) = 0.19$ 、 $I(110)/I(111) = 0$

アニール後の磁気特性 Hc=0.050e、Bs=17kG、Hk=50e、 $\mu=3500$

なお、bcc相は、加速電圧200kV、制限視野5μmの電子線回折により確認した。

【0064】上記サンプル中のC含有量は850ppm、S含有量は550ppmであった。

30 【0065】<実施例2> Co=38wt%、Fe=28wt%、Ni=34wt%を含む薄膜サンプルを実施例1と同様に形成した。次いで、表1に示す保持温度でアニールを施した。保持温度以外のアニール条件は、実施例1と同様とした。アニール後の各サンプルについてX線回折を行ない、 $I(200)/I(111)$ および $I(110)/I(111)$ を求め、また、電子線回折を行なって、bcc相の有無を調べた。X線回折および電子線回折の条件は、実施例1と同様とした。さらに、これらのサンプルのHcを測定した。なお、比較のために、アニールを施さなかったサンプルについても同様な測定を行なった。結果を表1に示す。

40 【0066】

【表1】

サンプル No.	7-ニール 温度 (°C)	X線回折		晶相	電子線回折 晶相	保磁力 (Oe)
		I(200) /I(111)	I(110) /I(111)			
1	—	0.13	0	fcc	fcc	0.13
2	200	0.14	0	fcc	fcc	0.12
3	300	0.14	0	fcc	fcc+bcc	0.04
4	350	0.14	0	fcc	fcc+bcc	0.10
5 (比較)	375	0.14	0.13*	fcc+bcc	fcc+bcc	1.4
6 (比較)	400	0.15	0.28*	fcc+bcc	fcc+bcc	3.5

*)本発明範囲を外れる値

【0067】表1から、X線回折においてI(110)/I(111)=0となりfcc単相と判断されるものでも、電子線回折によりfcc+bccであることが確認できることがわかる。そして、bcc相が存在し、かつI(110)/I(111) ≤ 0.1である場合、極めて低いHcが得られることがわかる。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、低Hcで高Bsの軟磁

性薄膜が得られる。

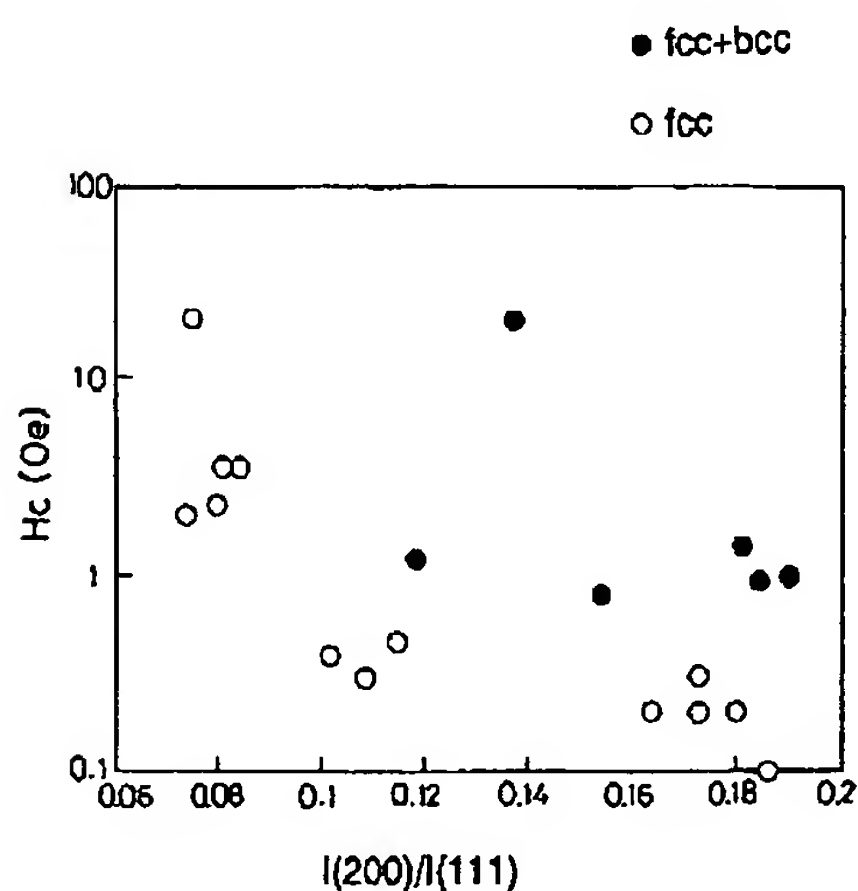
【図面の簡単な説明】

20 【図1】結晶相および面配向比に対するHcの依存性を示すグラフである。

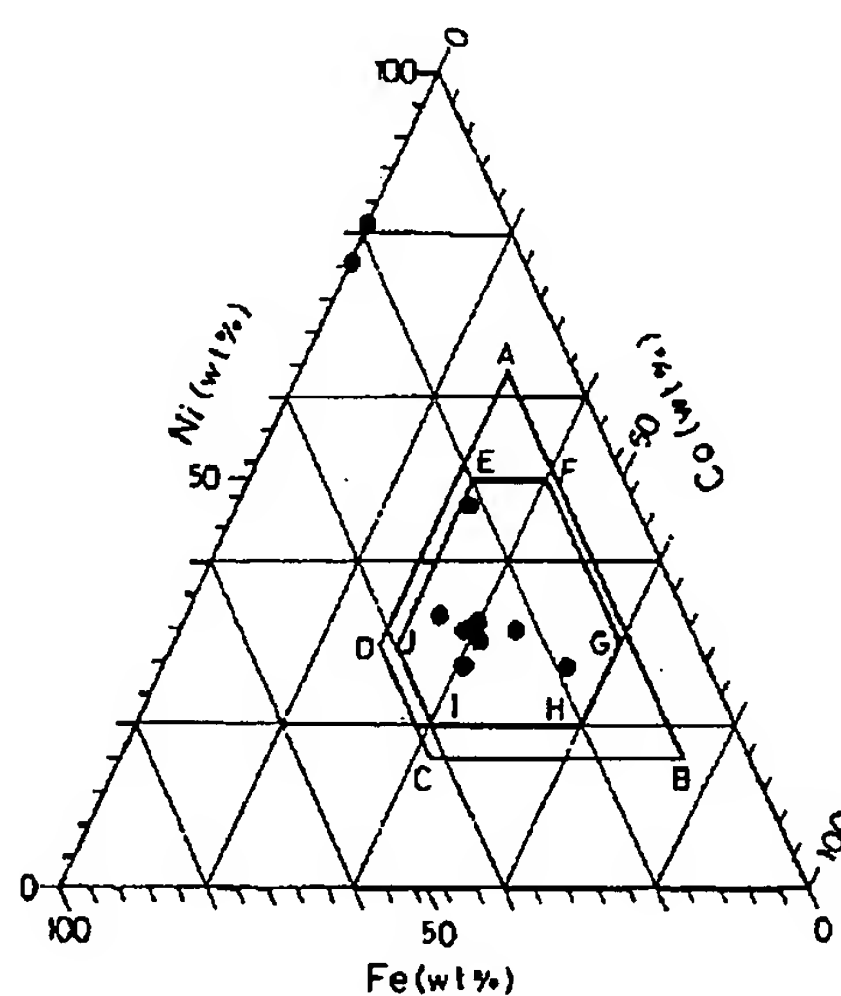
【図2】低Hcが得られる膜組成の範囲を示す三元組成図である。

【図3】低Hcが得られる膜組成の範囲を示す三元組成図である。

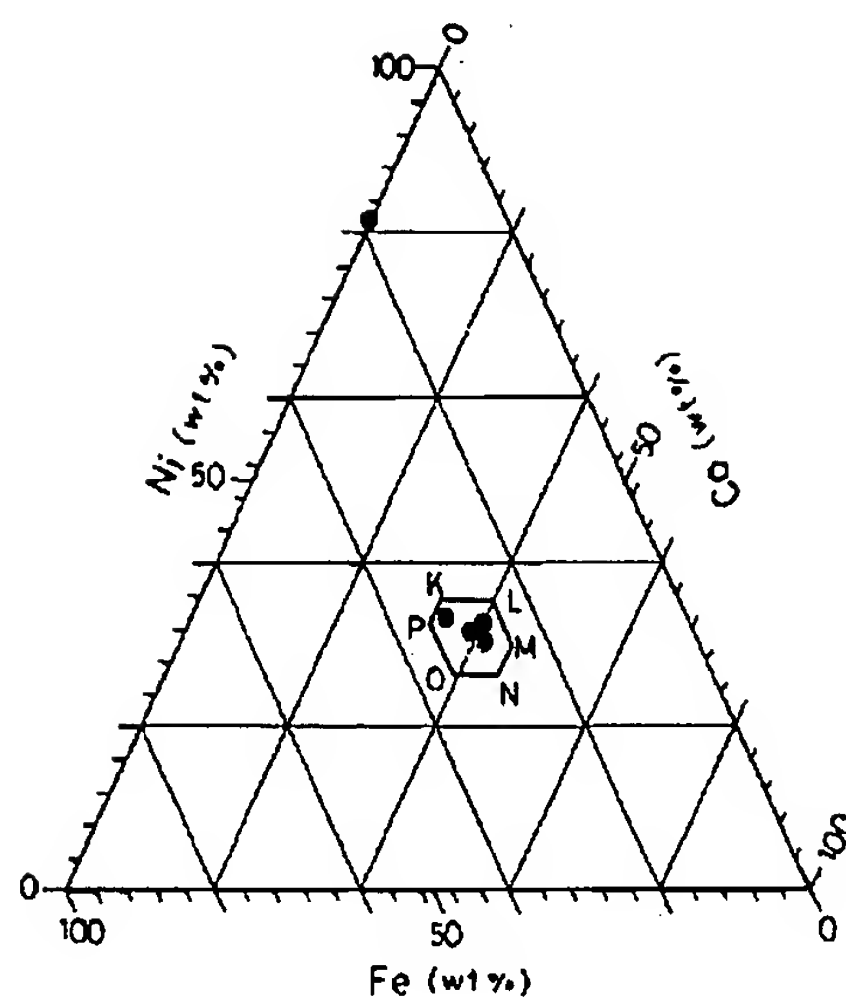
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 雄一
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケー株式会社内